

(19) Patent Office of Japan (JP) (11) Publication of Patent Application

(12) JAPANESE PATENT APPLICATION (KOKAI) (A)

Hei-Sei 10-265674

(51) Int. CL. 5 ID Code Office Cont'l No. (43) Publication: Hei-Sei 10 (1998) 10/6

C 08 L 101/00

C 08 K 5/3432

5/3442

13/02

C 08 L 67/00

69/00

71/00

77/00

H01 B 1/12

H 01 M 6/18

10/40

Verification request: not requested

Number of claims of the invention: 9 OL

Number of pages (total of 5)

---

(54) Name of the invention: Polymeric Compound Composite and Its Manufacturing Method

(21) Filed Number: Hei-Sei 9-71211

(22) Filed date: Hei-Sei 9 (1997) March/25

Patent Assignee: Mitsubishi Chemical Corporation

**JP 10-265674**

*[Note: Names, addresses, Company names and brand names are translated in the most common manner. Japanese language does not have singular or plural words unless otherwise specified with numeral prefix or general form of plurality suffix. Translator's note.]*

**(54) [Name of the invention]**

**Polymeric Compound Composition and Its Manufacturing Method**

**(57)**

**[Abstract]**

Polymeric compound composition that is non-corrosive and that has stable with time and also high ionic conductivity properties as a solid phase electrolyte material, and its manufacturing method are suggested.

**[Solution measures]**

Polymeric compound composite material that is a polymeric compound composite material where the ionic liquid (B) is made into a solid phase material by a polymeric compound (A), and where the ionic liquid (B) is formed from a mixed material of a lithium salt (b1) and a a cyclic amidine or pyridine onium salt (b2).

**[Range of the claims of the invention]**

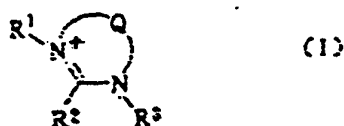
**[Claim 1]**

Polymeric compound composite material, characterized by the fact that it is a polymeric compound composite material where the ionic liquid (B) is made into a solid phase material by a polymeric compound (A), and where the ionic liquid (B) is formed from a mixed material of a lithium salt (b1) and a a cyclic amidine or pyridine onium salt (b2).

[Claim 2]

Polymeric compound composite material according to the above described Claim 1 of the present invention, where the onium salt (b2) of the ionic liquid (B) is a cyclic type amidine that is represented according to the formula (I)

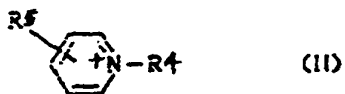
[Chemical Formula 1]



[where in the formula, R1 and R3 represent correspondingly, individually an alkyl radical where the number of the carbon atoms is in the range of 1 ~ 5, R2 represents a hydrogen or an alkyl radical where the number of the carbon atoms is in the range of 1 ~ 5, Q represents an alkylene, arylene, or alkenylene where the number of the carbon atoms is in the range of 2 ~ 5], or a pyridine onium salt that is represented according to the formula (II)

[Chemical Formula 2]

[化2]



[Where in the formula, R4 represents an alkyl radical where the number of the carbon atoms is in the range of 1 ~ 6, R5 represents a methyl or ethyl radical.]

[Claim 3]

Polymeric compound composite material according to the above described Claim 2 of the present invention, where the cyclic amidine is a compound that contains a ring that has been selected from the following: imidazole ring, 2-imidazoline ring, tetrahydro pyrimidine ring, diazabicyclo ring or pyridine ring.

[Claim 4]

Polymeric compound composite material according to the above described Claim 1 of the present invention, where the anion which forms the onium salt of the ionic liquid (B) is at least one type that is selected from the following: bis (trifluoromethyl sulfonyl) imide acid, perchloric acid, tetrafluoroboric acid, hexafluorophosphoric acid, tris (trifluoromethyl sulfonyl) carbonic acid, trifluoromethane sulfonic acid, trifluoroacetic acid or organic carboxylic acid.

[Claim 5]

Polymeric compound composite material according to the above described Claim 1 of the present invention, where the polymeric compound (A) is at least one type or more that is selected from the following: polyvinyl type polymer material, polyether type polymer, polyamide type polymer, polyester type polymer, polycarbonate type polymer and ionene type polymer.

[Claim 6]

Polymeric compound composite material according to the above described Claim 1 of the present invention, where relative to 100 weight parts of the ionic liquid material (B) the polymeric compound (A) is used in an amount in the range of 1 ~ 99 weight parts.

[Claim 7]

Polymeric compound composite material according to the above described Claim 1 of the present invention, where the lithium salt (b1) is used in an amount in the range of 0.1 ~ 99 weight parts relative to 100 weight parts of the onium salt (b2).

[Claim 8]

Manufacturing method for the preparation of the polymeric compound composite material according to the above described Claim 1 of the present invention, where the polymer (A) and the ionic liquid material (B) were dissolved in a solvent medium and after that the solvent is removed and by that the polymeric compound composite material according to the above described Claim 1 of the present invention is manufactured.

[Claim 9]

Manufacturing method for the preparation of the polymeric compound composite material according to the above described Claim 1 of the present invention, characterized by the fact that to the raw material monomer for the polymer material

(A) the ionic liquid (B) and a polymerization initiation agent are added, and this is then polymerized.

**[Detailed Explanation of the invention]**

[0001]

**[Technological Field of the invention]**

The present invention is an invention about a polymeric compound composite material and its manufacturing method. And in more detail, the present invention is an invention about a polymer compound composite material that can be advantageously used as the solid phase electrolyte of electrochemical devices, and as the antistatic material or electrostatic shielding materials of electronic devices.

[0002]

**[Previous technology]**

In the past, as the electrolyte material in electrolytic devices like lithium primary batteries, lithium secondary batteries, electrolytic condensers, electric dual layer condensers, electrochromic display elements, etc., electrolytic solutions have been used where in, for example, gamma butyrolactone, N, N-dimethylformamide, propylene carbonate, tetrahydrofuran, etc., liquid solvent medium, for example, lithium perchlorate, tetraethyl ammonium borofluoride, tetramethylammonium phthalate etc., ionogen is used as the ionic compound, and this is dissolved in that solvent medium.

[0003]

However, in the case of the electrolytic solution, it is easy to generate leakage of the liquid, and also, the volatilization is easy, and it has the drawback that it is said it lacks long term reliability properties. On the other hand, in the case of the solid phase electrolyte material, these drawbacks are not present, and if it is used in the above described electrochemical devices, it is possible to design a simplification of the manufacturing technological process and at the same time, it is possible to design a light weight and minituarization of the device itself. Especially, in the case of polymeric solid phase electrolyte material, it is a material that has excellent flexibility properties, light weight properties, tensile properties, thin layer forming properties, processing properties, transparency properties etc., and its application and use has been considered in high energy batteries used in automobiles or as storage batteries for IC card etc., used in thin shape type manufactured products (Watanabe, Electrochemistry, Vol. 62, page 304, 1994).

[0004]

As the above described polymeric solid phase electrolyte material, solid phase electrolyte materials have been studied where in polyethylene oxide, polypropylene oxide, etc., poly alkylene ether type polymeric compound, lithium sulfonamide,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  etc., alkali metal salts, are compounded (Salt-In-Polymer type). However, it has become clear that the ionic conductivity properties originate in the thermal motion of the polymer chain, and the different attempts of rendering amorphous properties to the material, etc., have been limited from the aspect of the ionic conductivity properties and the shape stability properties.

[0005]

Then, the so-called divided function type polymeric solid phase electrolyte material where the ionic conductivity properties are supported by an ionic liquid and the mechanical properties are provided by the polymeric material (Polymer-In-Salt type) has already been suggested independently by a second research group. As one example of that, there is the material where the known as an ionic properties possessing liquid material N-butyl pyridinium halide and halogenated aluminium complex compound is rendered into a solid phase by using a polymeric compound (Watanabe, J.C.S. Chem. Commun., page 929, 1993). Then, as another example, there is the material where a supercooled liquid of a mixture of two types or more lithium salts is solidified through the use of a polymeric material (C.A. Angell et al., Nature, volume 362, page 137, 1993). However, in the case of the former composite material, because of the halogen ion there is a problem regarding the corrosive properties. And in the case of the latter composite material, it is a thermo-mechanically unstable supercooled liquid material and because of that it is said that there is a problem regarding the crystallization with the passing of the time.

[0006]

#### [Problems solved by the present invention]

The present invention is an invention that has as a goal to suggest a polymeric composite material used as a solid phase electrolyte material, that has no corrosive properties, is stable with the passing of time and also, has high ionic conductivity properties.

[0007]

#### [Measures in order to solve the problem]

The present invention is an invention that suggests a polymeric compound composite material, characterized by the fact that it is a polymeric compound composite material where the ionic liquid (B) is made into a solid phase material by a polymeric compound (A), and where the ionic liquid (B) is formed from a mixed

material of a lithium salt (b1) and a a cyclic amidine or pyridine onium salt (b2).

[0008]

#### [Embodiment of the invention]

Here below, the present invention is explained in details.

Polymeric compound (A):

As the polymeric compound used according to the present invention, it is preferred to use a synthetic polymeric compound in order to solidify the ionic properties possessing liquid into a film type or poured molded type products. In more details, it is possible to use the following here below materials: polyvinyl chloride, polyacrylonitrile, polymethyl methacrylate, polyvinylidene fluoride, etc., polyvinyl type polymeric compounds, polyoxymethylene, polyethylene oxide, polypropylene oxide etc., polyether type polymeric compounds, Nylon 6, Nylon 66 etc., polyamide type polymeric materials, polyethylene terephthalate etc., polyester type polymeric compounds, polycarbonate type polymeric compounds or ionen type polymeric compounds, etc. However, polymethylmethacrylate type polymer, polyacrylonitrile, polyethylene oxide, and ionen type polymeric compounds are preferred.

[0009]

Ionic liquid B:

According to the present invention, for the ionic properties possessing liquid material a mixed material is used that contains a lithium salt (b1) and a cyclic type amidine or pyridine onium salt (b2). As the lithium salt, it is possible to use the lithium salts of organic acids or the lithium salts of inorganic acids. As the lithium salts of the organic acids, for example, lithium acetate, lithium trifluoroacetate, lithium trifluoromethane sulfonate, lithium salt of the p-toluene sulfonic acid, bis (trifluoromethyl sulfonyl)imide acid lithium, lithium tris (trifluoromethyl sulfonyl) carbonate etc. can be used. And as the lithium salts of inorganic acids, it is possible to use for example,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiClO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$  etc. Among these, the preferred lithium salts are bis (trifluoromethylsulfonyl) imide acid lithium, lithium tris (trifluoromethyl sulfonyl) carbonate,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_4$  etc., lithium salts. Regarding the other component of the ionic properties possessing liquid (B), it is formed from a cyclic type amidine cation represented by the formula (I)

[0010]

[Chemical Formula 3]

【化3】



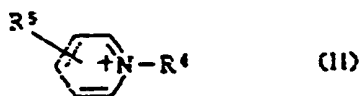
[0011]

[where in the formula, R1 and R3 represent correspondingly, individually an alkyl radical where the number of the carbon atoms is in the range of 1 ~ 5, R2 represents a hydrogen or an alkyl radical where the number of the carbon atoms is in the range of 1 ~ 5, Q represents an alkylene, arylene, or alkenylene where the number of the carbon atoms is in the range of 2 ~ 5], or a pyridine cation that is represented according to the formula (II)

[0012]

[Chemical Formula 4]

【化4】



[0013]

[Where in the formula, R4 represents an alkyl radical where the number of the carbon atoms is in the range of 1 ~ 6, R5 represents a methyl or ethyl radical.] and an anion. As the anion, it is possible to have bis (trifluoromethyl sulfonyl) imide acid, perchloric acid, tetrafluoroboric acid, hexafluorophosphoric acid, tris (trifluoromethyl sulfonyl) carbonic acid, trifluoro methanesulfonic acid, trifluoroacetic acid, propionic acid, butanoic acid, iso-butanoic acid, maleic acid, phthalic acid, benzoic acid, salicylic acid, succinic acid, and adipic acid etc., organic carboxylic acids.

[0014]

As the onium cation of the cyclic amidine or pyridine, it is possible to present as



examples the cations that have 1, 3-dialkylimidazolinium, 1, 2, 3-trialkylimidazolinium etc., imidazol rings, the cations that have 1, 3- dialkyl imidazolinium etc., imidazoline rings, the cations that contain 1, 3-dialkyltetrahydro pyrimidinium etc., pyrimidine ring, the cations that contain 1, 5-di azabicyclo [4.3.0] nonene- 5 etc., di azabicyclo rings, the cations that contain 1-alkyl pyridium etc., pyridine ring, etc., cyclic type imine compounds.

[0015]

As detailed examples of the cyclic type amidine or pyridine onium salt, it is possible to list the following here below: 1-ethyl -3- methylimidazolium tetrafluoro borate, 1, 2- dimethyl - 3- ethyl imidazolium tetrafluoro borate, 1, 3- dimethyl - imidazolinium tetrafluoro borate, 1-ethyl pyridinium tetrafluoro borate, 1, 5 - di azabicyclo [4.3.0] nonene - 5- methyl tetrafluoro borate, 1- ethyl - 3- methyl imidazolium bis (trifluoromethyl sulfonyl) imide, 1 - butyl pyridinium bis (trifluoromethyl sulfonyl) imide, 1 - ethyl - 3- methyl imidazolium trifluoromethane sulfonate, 1- ethyl - 3- methyl imidazolium trifluoroacetate, etc.

[0016]

Regarding the compounding ratio of the lithium salt (b1) and the cyclic type amidine or pyridine onium salt, that are the structural components of the ionic liquid, it is within the mutual compatibility range, and usually, the lithium salt (b1) is in the range of 0.1 ~ 99 weight parts relative to 100 weight parts of the onium salt, and preferably, it is used in an amount in the range of 1 ~ 30 weight parts.

[0017]

Polymeric compound composite:

The polymeric compound composite is obtained as in the above described ionic properties possessing liquid (B), the polymeric compound (A) is directly added and it is heated and dissolved, and then it is cooled and formed, or both materials are mixed in an appropriate organic solvent medium and formed and after that by drying under reduced pressure, etc., methods the solvent medium is removed. Also, it can be obtained as in the above described ionic properties possessing liquid, the raw material monomer for the polymeric compound is mixed, and then polymerization initiation agent is added, and the raw material is heat polymerized or condensed and reacted and by that the polymeric compound composite, is obtained.

[0018]

Regarding the heating temperature, it is preferred that it is from a room temperature to a temperature around 150°C. Also, as the above described

polymerization initiation agent, it is possible to list as examples the following: benzoyl peroxide etc., peroxidized diacyl compounds, cumene hydroperoxide, hydrogen peroxide or other peroxide type compounds, 2, 2- azo bis isobutyronitrile etc., azo type compounds, di benzoyl disulfide etc., disulfide type compounds, p-toluene sulfonic acid etc., sulfonic acid type compounds.

[0019]

Regarding the compounding ratio of the ionic properties possessing liquid (B) and the polymeric compound (A), it is a good option as long as it is a mixing ratio that is within the mutual compatibility range, however, usually, the amount of the polymeric compound (A) used is in the range of 1 ~ 99 weight parts relative to 100 weight parts of the ionic type liquid (B), and preferably it is in the range of 5 ~ 60 weight parts. In the case of the polymeric compound composite material, there is no problem of leaking of liquid, and also there are no corrosive properties, and it is a stable material, and because of that it becomes a solid phase electrolyte material that can be used in electrochemical devices that have reliability properties resistant to long periods of time. Also, it is a material that can be advantageously used as an anti-electrostatic material for electronic devices or static electricity shielding materials, where its ionic conductivity properties are advantageously used.

[0020]

#### [Practical Examples]

Here below, the present invention will be explained in even more details by using practical examples.

#### Practical Example 1

In a glove box under a nitrogen atmosphere 100 mg of polyacrylonitrile (PAN: average molecular weight 86,000), 384 grams of 1-ethyl - 3- methylimidazolium tetrafluoroborate, 16 mg of lithium tetrafluoro borate and 5.5 grams of N, N-dimethyl formamide (DMF) are added and this is heated and stirred at a temperature of 95°C for a period of 30 minutes. And by that a transparent solution was obtained.

[0021]

This solution was cooled and after that under heating and reduced pressure (70°C, 1mm Hg), the DMF solvent medium was removed, and a thin film with a thickness of 60 micron was obtained from the polymeric composite material. This polymeric compound composite was inserted in the space between well polished stainless steel electrodes with a 1 mm thick manufactured from Teflon spacer with a diameter of 1 cm, and by using an impedance analyzer employing a closed type electrical

conductivity measurement cell, and a constant temperature tank, and by making the cell impedance at a frequency in the range of 5 ~ 13 MHz, and at temperature range of 100 ~ 0oC, to be an oscillation level of 500 mV, the ionic conductivity was measured.

[0022]

At a temperature of 30oC the ionic conductivity was  $1.6 \times 10^{-3}$  S/cm. Also, when the tensile strength was measured, it was 70 kg/cm<sup>2</sup>. Even when it was stored for a period of 6 months, there was no corrosion of the stainless steel observed. Moreover, regarding the thin film made of the polymeric compound composite obtained according to the Practical Example 1, the ionic conductivities at different temperatures were measured, and this is presented in Figure 1 as a graph of the correlation between the temperature and the ionic conductivity of the polymeric compound composite.

[0023]

#### Practical Example 2

In a glove box under a nitrogen atmosphere 84 mg of polyethylene oxide (PEO: average molecular weight 600,000), 258 grams of 1-ethyl - 3- methylimidazolium tetrafluoroborate, 10.8 mg of lithium tetrafluoro borate and 5.5 grams of N, N-dimethyl formamide (DMF) are added and this is heated and stirred at a temperature of 95oC for a period of 30 minutes. And by that a transparent solution was obtained.

[0024]

This solution was cooled and after that under heating and reduced pressure (70oC, 1mm Hg), the DMF solvent medium was removed, and a thin film with a thickness of 60 micron was obtained from the polymeric composite material. At a temperature of 30oC the ionic conductivity of this thin film made of the polymeric compound composite was  $1.1 \times 10^{-3}$  S/cm. Also, when the tensile strength was measured, it was 60 kg/cm<sup>2</sup>. Even when it was stored for a period of 6 months, there was no corrosion of the stainless steel observed. Moreover, regarding the thin film made of the polymeric compound composite obtained according to the Practical Example 2, the ionic conductivities at different temperatures were measured, and this is presented in Figure 1 as a graph of the correlation between the temperature and the ionic conductivity of the polymeric compound composite.

[0025]

#### Reference Example 1

In a glove box under a nitrogen atmosphere 200 mg PAN, 332 mg triethyl methyl ammonium benzoate, 26.4 mg lithium acetate, 57.4 mg of LiTFSI and 5.5 grams DMF are added and this is heated and stirred at a temperature of 95°C for a period of 30 minutes. And by that a transparent solution was obtained. This solution was cooled and after that under heating and reduced pressure (70°C, 1mm Hg), the DMF solvent medium was removed, and a thin film was obtained from the polymeric composite material. At a temperature of 30°C the ionic conductivity of this thin film made of the polymeric compound composite was  $3.2 \times 10^{-6}$ .

[0026]

**[Results from the present invention]**

In the case of the polymeric compound composite according to this invention, it is a material that does not present the problem of liquid leakage, there is also no corrosive properties, and it is a stable material, and because of that, it is a material that sustains its reliability properties for a long period of time, it is a material that can be appropriately used as the solid phase electrolyte material employed in electrochemical devices like lithium primary batteries, lithium secondary batteries, electrolytic condensers, electrical dual layer condensers, electrochromic display elements, etc. Also, by using advantageously its ionic conductivity properties, it is a material that can be appropriately used as the anti-electrostatic material or static shielding material for electrical equipment.

**[Simple explanation of the figure]**

[Figure 1]

Figure 1 represents a diagram of the temperature - ionic conductivity correlation for the polymeric compound composite.

[Figure 1]

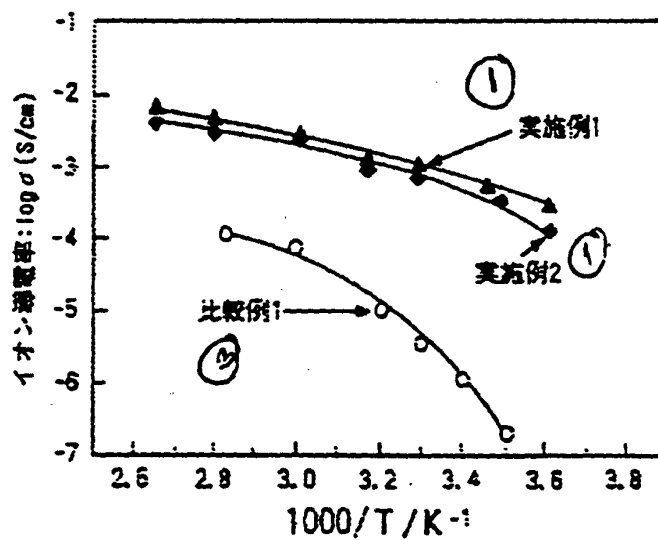


Figure 1: Temperature - ionic conductivity correlation for the polymeric compound composite

on the vertical axis - ionic conductivity: log sigma (S/cm)

In the figure:

1. Practical Example 1, 2. Practical Example 2, 3. reference Example 1

Patent Assignee: Mitsubishi Chemical Corporation



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-265674

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00
C 0 8 K 5/3432		C 0 8 K 5/3432
5/3442		5/3442
13/02		13/02
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-71211	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)3月25日	(72) 発明者	森 彰一郎 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(72) 発明者	井田 和彦 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(72) 発明者	佐藤 智洋 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物複合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 腐食性がなく、経時的に安定で且つ高いイオン導電性を有する固体電解質としての高分子化合物複合体及びその製造方法を提供する。

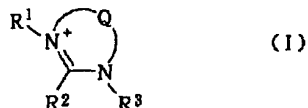
【解決手段】 高分子化合物 (A) でイオン性液体 (B) を固体化させた高分子化合物複合体であって、イオン性液体 (B) がリチウム塩 (b 1) 及び環状アミジン又はピリジンのオニウム塩 (b 2) との混合物から成る高分子化合物複合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子化合物（A）でイオン性液体（B）を固体化させた高分子化合物複合体であって、イオン性液体（B）がリチウム塩（b1）及び環状アミジン又はピリジンのオニウム塩（b2）との混合物から成ることを特徴とする高分子化合物複合体。

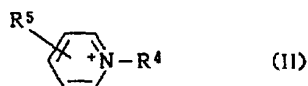
【請求項2】 イオン性液体（B）のオニウム塩（b2）が、式（I）

【化1】



【式中、R<sup>1</sup> と R<sup>3</sup> は各々、独立して炭素数1～5のアルキル基を、R<sup>2</sup> は水素又は炭素数1～5のアルキル基を表し、Qは炭素数2～5のアルキレン、アリーレン又はアルケニレンを表す。】で示される環状アミジン又は式（II）

【化2】



【式中、R<sup>4</sup> は炭素数1～6のアルキル基を、R<sup>5</sup> はメチル又はエチル基を表す。】で示されるピリジンのオニウム塩である請求項1記載の高分子化合物複合体。

【請求項3】 環状アミジンは、イミダゾール環、2-イミダゾリン環、テトラヒドロピリミジン環、ジアザピシクロ環もしくはピリジン環より選ばれた環を有する化合物である請求項2記載の高分子化合物複合体。

【請求項4】 イオン性液体（B）のオニウム塩を構成する陰イオンが、ビス（トリフロロメチルスルホン）イミド酸、過塩素酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、トリス（トリフロロメチルスルホン）炭素酸、トリフロロメタンスルホン酸、トリフロロ酢酸又は有機カルボン酸より選ばれた少なくとも1種である、請求項1記載の高分子化合物複合体。

【請求項5】 高分子化合物（A）が、ポリビリル系高分子、ポリエーテル系高分子、ポリアミド系高分子、ポリエステル系高分子、ポリカーボネート系高分子およびイオネン系高分子より選ばれた少なくとも1種以上のもの、である請求項1記載の高分子化合物複合体。

【請求項6】 イオン性液体（B）100重量部に対し、高分子化合物（A）は1～99重量部用いられることを特徴とする、請求項1記載の高分子化合物複合体。

【請求項7】 リチウム塩（b1）は、オニウム塩（b2）100重量部に対し、0.1～99重量部の割合で用いられる、請求項1記載の高分子化合物複合体。

【請求項8】 高分子（A）とイオン性液体（B）を溶媒に溶解した後、溶媒を除去することにより請求項1に記載の高分子化合物複合体を製造する方法。

【請求項9】 高分子化合物（A）の原料モノマーにイオン性液体（B）及び重合開始剤を添加し、これを重合することを特徴とする、請求項1記載の高分子化合物複合体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子化合物複合体およびその製造方法に関するものである。詳しくは、電気化学的デバイスの固体電解質および電子機器の帯電防止材や静電気シールド材として利用可能な高分子化合物複合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、リチウム一次電池、リチウム二次電池、電解コンデンサー、電気二重層コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学的デバイスの電解質としては、例えば、ガンマーブチロラクトン、N、N-ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン等の液体溶媒に、例えば、過塩素酸リチウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、フタル酸テトラメチルアンモニウム等のイオンゲンとしてのイオン性化合物を溶解した電解液が使用されている。

【0003】しかしながら、電解液は、漏液が発生し易く、また、揮発し易く、長期間の信頼性に欠けるという欠点を有している。一方、固体電解質は、このような欠点がなく、上記の電気化学的デバイスに使用すると、製造工程の簡略化を図れると共に、デバイス自身の軽薄短小化を図ることができる。特に、高分子固体電解質は、柔軟性、軽量性、弾性、薄膜成形性、加工性、透明性などに優れており、電気自動車用高エネルギー電池やICカード等の薄型製品の内蔵電池などに応用が考えられている（渡辺、電気化学、62巻、304頁、1994年）。

【0004】上記の高分子固体電解質としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリアルキレンエーテル系高分子化合物に、リチウムスルホンイミド、LiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>等のアルカリ金属塩を複合させた固体電解質（Salt-in-Polymer型）が研究されてきたが、イオン伝導性は、高分子鎖の熱運動に起因することが明らかになり、アモルファス化など種々の試みがなされてきたものの、イオン伝導性と形状安定性の面から技術的な限界に至っている。

【0005】そこで、イオン伝導性はイオン性液体が担い、力学的特性は高分子化合物が担うという機能分離型の高分子固体電解質（Polymer-in-Salt型）の概念が二つの研究グループより独立に提案された。その一つは、イオン性液体として知られているN-ブチルピリジニウムハロゲン化物とハロゲン化アルミニウムとの錯体を高分子化合物で固定化したものである



(渡辺ら、J. C. S. Chem. Commun., 9 29頁、1993年)。そして、他の一つは、2種以上のリチウム塩を混合した過冷却液体を高分子化合物で固定化したものである(C. A. Angellら、Nature、362巻、137頁、1993年)。しかしながら、前者の複合体は、ハロゲン化物イオンによる腐食性に問題があり、後者の複合体は、熱力学的に不安定な過冷却液体を固定化したものであるから、経時的に結晶化するという問題点がある。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、腐食性がなく、経時的に安定で、且つ高いイオン導電性を有する固体電解質としての高分子化合物複合体の提供を目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、高分子化合物(A)でイオン性液体(B)を固体化させた高分子化合物複合体であって、イオン性液体(B)がリチウム塩(b1)及び環状アミジン又はピリジンのオニウム塩(b2)との混合物から成ることを特徴とする高分子化合物複合体を提供するものである。

#### 【0008】

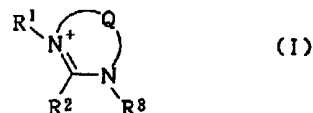
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。  
高分子化合物(A)：本発明で使用される高分子化合物としては、イオン性液体をフィルム又は注型品状に固体化し得るもので合成高分子化合物が好ましい。具体的には、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデン等のポリビニル系高分子化合物、ポリオキシメチレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド系高分子化合物、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系高分子化合物、ポリカーボネート系高分子化合物またはアイオネン系高分子化合物などが挙げられるが、ポリメチルメタクリレート系高分子、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド及びアイオネン系高分子化合物が好ましい。

【0009】イオン性液体(B)：本発明において、イオン性液体(B)はリチウム塩(b1)及び環状アミジン又はピリジンのオニウム塩(b2)との混合物を使用する。リチウム塩としては、有機酸のリチウム塩または無機酸のリチウム塩が挙げられる。有機酸のリチウム塩としては、例えば、酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、安息香酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、p-トルエンスルホン酸リチウム、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸リチウム、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)炭素酸リチウム等が挙げられ、無機酸のリチウム塩としては、例えば、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiClO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiS}$

bF<sub>6</sub>等が挙げられる。これらの中で好ましいリチウム塩は、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸リチウム、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)炭素酸リチウム、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩である。他方のイオン性液体(B)の成分は、式(I)で示される環状アミジンの陽イオン

【0010】

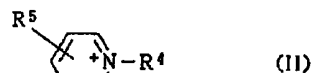
【化3】



【0011】[式中、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>は各々、独立して炭素数1~5のアルキル基を、R<sup>2</sup>は水素又は炭素数1~5のアルキル基を表し、Qは炭素数2~5のアルキレン、アリーレン又はアルケニレンを表す。]又は式(II)で示されるピリジンの陽イオン

【0012】

【化4】



【0013】[式中、R<sup>4</sup>は炭素数1~6のアルキル基を、R<sup>5</sup>はメチル又はエチル基を表す。]と陰イオンとからなる。陰イオンとしては、ビス(トリフロロメチルスルホニル)イミド酸、過塩素酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、トリス(トリフロロメチルスルホニル)炭素酸、トリフロロメタンスルホン酸、トリフロロ酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、マレイン酸、フタル酸、安息香酸、サリチル酸、コハク酸、アシピン酸等の有機カルボン酸が挙げられる。

【0014】環状アミジン又はピリジンのオニウム陽イオンとしては、1, 3-ジアルキルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリアルキルイミダゾリウム等のイミダゾール環を有するもの、1, 3-ジアルキルイミダゾリウム等のイミダゾリン環を有するもの、1, 3-ジアルキルテトラヒドロピリミジニウム等のピリミジン環を有するもの、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5等のジアザビシクロ環を有するもの、1-アルキルピリジニウム等のピリジン環を有するもの等の環状イミン化合物を例示することができる。

【0015】環状アミジン又はピリジンのオニウム塩の具体的例としては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 3-ジメチル-イミダゾリニウムテトラフルオロボレート、1-エチルピリジニウムテトラフルオロボレート、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5-メチルテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフロロメチルスルホニル)イ

ミド、1-ブチルピリジニウムビス(トリフロロメチルスルホニル)イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフロロメタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフロロアセテートなどが挙げられる。

【0016】イオン性液状の構成成分であるリチウム塩(b1)と環状アミジン又はピリジンのオニウム塩(b2)との配合比は、互いに相溶する範囲内であって、一般的には、リチウム塩(b1)は、オニウム塩100重量部に対し、0.1~99重量部、好ましくは1~30重量部の割合で使用される。

【0017】高分子化合物複合体：高分子化合物複合体は、上記イオン性液体(B)中に高分子化合物(A)を直接加え加熱溶解し、冷却して成形するか、または、適当な有機溶媒中で両者を混合し成形した後、減圧乾燥などの方法で溶媒を留去して得られる。また、上記イオン性液体中で、高分子化合物の原料モノマーを混合し、重合開始剤を加え、原料を加熱重合または縮合反応させて高分子化合物複合体を得る。

【0018】加熱温度は、室温から150℃迄の温度が好ましい。また、前記重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル等の過酸化ジアシル、クメンヒドロペルオキシド、過酸化水素等のペルオキシド類、2,2-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ジベンゾイルジスルフィド等のジスルフィド類、p-トルエンスルフィン酸等のスルフィン酸類を例示することができる。

【0019】イオン性液体(B)と高分子化合物(A)との配合比は、互いに相溶する範囲内であれば何れの混合比であってもよいが、一般的には、高分子化合物

(A)の使用量は、イオン性液体(B)100重量部に対し、1~99重量部、好ましくは5~60重量部である。高分子化合物複合体は、漏液の問題がなく、腐食性もなく、安定なので、長期間の信頼性に耐える電気化学的デバイス用の固体電解質となる。また、そのイオン伝導性を利用して電子機器の帯電防止材や静電気シールド材として利用することができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

#### 実施例1

アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で、ポリアクリロニトリル(PAN:平均分子量86,000)100mg、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート384mg、リチウムテトラフルオロボレート16mg及びN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)5.5gを加え、95℃で30分加熱攪拌して透明な溶液を得た。

【0021】この溶液を放冷後、加熱減圧下(70℃、1mmHg)で溶媒のDMFを留去し、厚さ60μmの高分子複合体の薄膜を得た。この高分子化合物複合体を

よく研磨したステンレス電極間に直径1cm、厚さ1mmのテフロン性スペーサーを介して挟み、密閉型導電率測定用セル、インピーダンスアナライザー及び恒温槽を使用して、周波数範囲5~13MHz、温度範囲100~0℃でセルのインピーダンスを発振レベル500mVにしてイオン導電率を測定した。

【0022】30℃に於けるイオン導電率は、 $1.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、引張り強度を測定したところ、 $70 \text{ kg/cm}^2$ であった。6ヶ月保存してもステンレスの腐食は認められなかった。なお、実施例1で得られた高分子化合物複合体薄膜について、異なる温度に於けるイオン導電率を測定し、高分子化合物複合体の温度-イオン伝導率の相関図として図1に示した。

#### 【0023】実施例2

アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で、ポリエチレンオキシド(PEO:平均分子量600,000)84mg、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート258mg、リチウムテトラフルオロボレート10.8mg及びN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)5.5gを加え、95℃で30分加熱攪拌して透明な溶液を得た。

【0024】この溶液を放冷後、加熱減圧下で溶媒のDMFを留去し厚さ100μmの高分子複合体の薄膜を得た。この高分子化合物複合体の薄膜の30℃に於けるイオン導電率は、 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、引張強度は $60 \text{ kg/cm}^2$ であった。6ヶ月保存後のステンレスの腐食も認められなかった。なお、実施例2で得られた高分子化合物複合体薄膜について、異なる温度に於けるイオン導電率を測定し、高分子化合物複合体の温度-イオン導電率の相関図として図1に示した。

#### 【0025】比較例1

アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で、PAN200mg、安息香酸トリエチルメチルアンモニウム332mg、酢酸リチウム26.4mg、LiTFSI57.4mg及びDMF5.5gを加え、95℃で30分加熱攪拌して透明な溶液を得た。この溶液を放冷後、加熱減圧下(70℃、1mmHg)で溶媒のDMFを留去し高分子複合体の薄膜を得た。この高分子化合物複合体の薄膜の30℃に於けるイオン導電率は $3.2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明の高分子化合物複合体は、漏液の問題がなく、腐食性もなく、安定なので、長期間の信頼性に耐えることができ、リチウム一次電池、リチウム二次電池、電解コンデンサー、電気二重層コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学的デバイス用の固体電解質として好適である。また、そのイオン伝導性を利用して、電子機器の帯電防止材や静電気シールド材として利用することもできる。

【図面の簡単な説明】

関図である。

【図1】 高分子化合物複合体の温度ーイオン導電率の相

【図1】

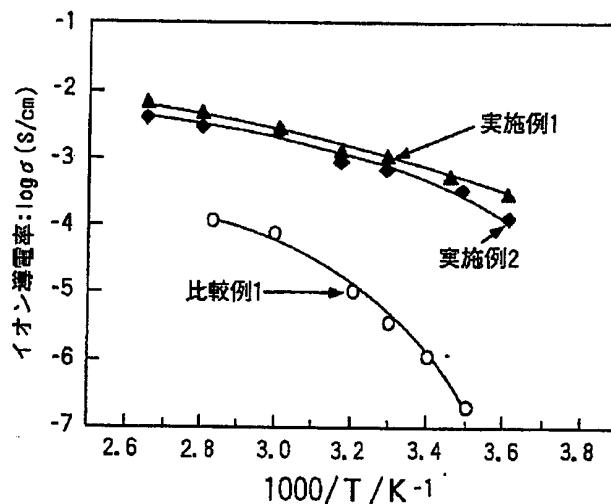


図1. 高分子化合物複合体薄膜のイオン導電率

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C O 8 L 69/00

C O 8 L 69/00

71/00

71/00

77/00

77/00

H O 1 B 1/12

H O 1 B 1/12

Z

// H O 1 M 6/18

H O 1 M 6/18

E

10/40

10/40

B

(72) 発明者 米井 綾子

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

